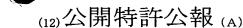
PC-8926

(参考)



(11)特許出願公開番号

# 特開2003-138041

(P2003-138041A) (43)公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコート・

C08J 5/24

(19)日本国特許庁 (JP)

CEZ

C08J 5/24

CEZ 4F072

CER

.

CER

// C08L101:00

C08L101:00

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願2002-239409(P2002-239409)

(22) 出願日

平成14年8月20日(2002.8.20)

(31)優先権主張番号

特願2001-249056(P2001-249056)

(32)優先日

平成13年8月20日(2001.8.20)

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 香西 盛智

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 向井 聡

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 髙岸 宏至

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】プリプレグおよびプリプレグの製造方法

### (57)【要約】

【課題】樹脂の改質や表面への粉体付着といった方法に よらずに、取り扱い性良好なプリプレグを提供するこ と。

【解決手段】炭素繊維と熱硬化性樹脂を含んでなるプリプレグにおいて、該プリプレグ表面の全面積に対するマトリックス樹脂の表面樹脂被覆率が40~85%であるプリプレグ。更には、一方向に引き揃えられた炭素繊維束を熱硬化性樹脂を塗布した離型紙で挟み込んだ後、少なくとも1対の加熱金属ニップロールでニップし、さらに少なくとも2本以上からなる加熱金属ロール群に圧接させることで、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸せしめるプリプレグの製造方法。

10

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維とマトリックス樹脂を含んでなるプリプレグにおいて、該プリプレグ表面の全面積に対するマトリックス樹脂の表面樹脂被覆率が40~85%であることを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】 表面樹脂被覆率が50~80%であることを特徴とする請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項3】 プリプレグ中の繊維重量含有率が60%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のプリプレグ。

【請求項4】 プリプレグ中の繊維重量含有率が70% 以上であることを特徴とする請求項3に記載のプリプレ が

【請求項 5 】 プリプレグ中の炭素繊維目付が  $10 \sim 1$   $50 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項  $1 \sim 4 \text{ OV}$  ずれかに記載のプリプレグ。

【請求項6】 一方向に引き揃えられた炭素繊維束を熱硬化性樹脂を塗布した雕型紙で挟み込んだ後、少なくとも1対の加熱金属ニップロールでニップし、さらに少なくとも2本以上からなる加熱金属ロール群に圧接させる20ことで、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸せしめる請求項1~5のいずれかに記載のプリプレグの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

#### - [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、取り扱い性良好な プリプレグに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】炭素繊維とマトリックス樹脂とからなる 炭素繊維強化プラスチック製部材は、その機械強度が優 れているために、釣り竿やゴルフシャフトなどのスポー 30 ツ用途をはじめ、航空宇宙用途、一般産業用途などで広 範囲に用いられている。この炭素繊維強化プラスチック を成形する方法としてはあらかじめ拡幅し、シート状に した炭素繊維に樹脂を含浸させたプリプレグを用いる方 法が広く用いられている。

【0003】釣り竿やゴルフシャフトのような管状成形物の成形法には、あらかじめ決まった長さ、直径、テーパーを備えたマンドレルと呼ばれる金属製の芯材にプリプレグを必要量巻き付けたのち、硬化させ、マンドレルを引き抜く方法が広く用いられている。このプリプレグ 40の取り扱い性が良くない場合、作業効率の低下や管状成形体の強度低下といった問題が生じる。すなわちプリプレグのタック性(粘着性)が弱すぎる場合、マンドレルに巻いたプリプレグに剥がれや浮きが生じ、修正の手間が掛かるとともに、浮き部分にボイド(空隙)が発生し、管状成形体の強度低下といった問題が生じる。一方、タック性が強すぎる場合、プリプレグをマンドレルに巻き付ける際にシワが入りやすくなり、管状成形体の強度低下や外観不良といった問題が生じる。

【0004】一般にプリプレグのタック性を強くするに 50 毎)のサンプルを10mm×10mmの大きさでカット

はマトリックス樹脂の樹脂を改質し粘度を低下させる必要があるが、樹脂の改質に伴う成形品の強度低下が懸念されるととも低粘度化に伴う硬化時の炉落ちといった問題点があった。

【0005】一方、タック性の強いプリプレグを改良したものとしては、特開平09-100360号公報に粒径5~100ミクロン、粒子比重0.1~3.0の粉体を加圧エアーによりプリプレグ表面に付着させて表面のべたつきを低減させたものが提案されているが、作業工程の追加やコストアップが避けられないとともに粉体による作業環境の悪化といった問題があった。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂 の改質や表面への粉体付着といった方法によらずに、取 り扱い性に優れたプリプレグを提供することにある。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成するために次の構成を有する。すなわち、炭素繊維とマトリックス樹脂を含んでなるプリプレグにおいて、該プリプレグ表面の全面積に対するマトリックス樹脂の表面樹脂被覆率が40~85%であるプリプレグである。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明は、前記した課題について 鋭意検討し、プリプレグ表面の全面積に対してマトリッ クス樹脂層の面積を規定したプリプレグを作製したとこ ろ、前記課題を一挙に解決することを究明したものであ る。

【0009】すなわち、プリプレグ表面の全面積に対してマトリックス樹脂層の面積を規定したプリプレグは、新規な樹脂の開発や粉体付着といった方法をとる必要なく、取り扱い性に優れたものであることを見いだすに至り、本発明に到達した。

【0010】本発明のプリプレグは、プリプレグ表面の全面積に対するマトリックス樹脂層の占有割合を示す表面樹脂被覆率が40~85%の範囲であることが必要であり、50~80%の範囲にあれば好ましい。かかる表面樹脂被覆率が40%未満であるとマンドレルに巻いたプリプレグに剥がれや浮きが生じ、修正の手間が掛かるともに、浮き部分にボイド(空隙)が発生し、管状成形体の強度低下といった問題が生じるので好ましくない。85%を越えるとプリプレグをマンドレルに巻き付ける際にシワが入りやすくなり、管状成形体の強度低下や外観不良といった問題が生じるので好ましくない。

【0011】プリプレグの表面樹脂被覆率は例えば次の 手法で求めることができる。

【0012】例えば、顕微鏡等で拡大し、表面の樹脂部分と繊維が露出している部分とを確認する手法である。 【0013】具体的には、まず、1000mm幅のプリプレグシートの幅方向から均等に10点(100mm 毎)のサンプルを10mm×10mmの大きさでカット

40

する。次にカットしたサンプルを両面テープでプレパラ ートに固定する。プリプレグ表面にカバーフィルムを有 する場合には、カバーフィルムを剥がす。固定したサン プルを反射型光学顕微鏡で観察するとともに白黒写真と して撮影する。撮影する範囲は2.9mm×3.8mm であり、現像された白黒写真はもとのプリプレグに対し て25倍の倍率とすることができる。このときプリプレ グ表面に出た炭素繊維は暗く、マトリックス樹脂のみの 層は明るく写真に撮影されている。

【0014】次いで撮影した白黒写真を白と黒とに分け 10 て2値化する。2値化の方法は様々あるが、例えば次の 手法で行える。白黒写真をパソコンに接続したスキャナ ーで解像度200で取り込む。(図1参照)スキャナー としては特に限定されないが例えば、EPSON製 G T-7000S等を用いることができる。

【0015】かかる画像を画像処理用ソフトにて、写真 画像のヒストグラムを表示させ、ヒストグラムのレベル 100の部分を2値化の境界とし、暗部(レベル100 以下)をプリプレグ表面の全面積に対する炭素繊維のみ の部分、明部(レベル101以上)をプリプレグ表面の 20 全面積に対するマトリックス樹脂のみの部分として両者 の面積割合から表面樹脂被覆率(明部の面積割合)を次 式により算出する。(図2参照)

表面樹脂被覆率(%)=(ヒストグラムにおける明部の 面積/ヒストグラム全面積)×100

画像処理ソフトとしては例えばAdobe Syste ms, Inc. 製 Adobe Photoshop等 を用いることができる。

【0016】また、本発明のプリプレグにおいてはプリ プレグ中の繊維重量含有率が60%以上であれば、成形 後の管状体等の軽量化がはかれるため好ましい。更にプ リプレグ中の繊維重量含有率が70%以上であれば、成 形後の管状体等の一層の軽量化がはかれるため、より好 ましい。また、プリプレグ中の繊維重量含有率は90% を越えないことが好ましい。90%を越えると、成形後 の管状体等の強化繊維製プラスチック製部材にボイドが 発生し、強度が低下する場合がある。

【0017】さらに、本発明のプリプレグにおいてはプ リプレグ中のプリプレグ1m<sup>2</sup>あたりの炭素繊維重量、 すなわち炭素繊維目付が10~150g/m<sup>1</sup>であるこ とが好ましい。プリプレグ中の炭素繊維目付が150g /m<sup>1</sup>を越えるものでは成形後の管状体等の軽量化効果 が十分でない場合がある。10g/m²未満であれば加 工が非常に困難であるために製造コストが高くなる場合 がある。 炭素繊維目付は30~120g/m<sup>1</sup>であれば より好ましい。

【0018】本発明のプリプレグを得るためには、たと えば、以下のような製造方法を採用することができる。 【0019】つまり、一方向に引き揃えられた炭素繊維

なくとも1対の加熱金属ニップロールでニップし、さら に少なくとも2本以上からなる加熱金属ロール群に圧接 させることで、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸せしめる という方法をとることができる。

【0020】更に本発明のプリプレグを得るための好適 な製造方法の一例を図3により詳細に説明すると、クリ ール1に設置した炭素繊維ボビン2から炭素繊維東3を 所定本数引き出し、一方向に引き揃える。この時、炭素 繊維束3は引き揃えられ幅方向に均一に並んでいること が好ましい。さらに開繊装置4により拡幅された、いわ ゆるシート状とすることが好ましい。かかる開繊装置は 例えば、金属ロール5を複数本有したものを用いること ができる。かかる開繊装置のロールの本数は使用する炭 素繊維の本数や糸幅、作製するプリプレグの目付などに より適宜選択される。

【0021】また、クリールから引き出した後の、或い は開繊装置を使用する場合は開繊装置出側での炭素繊維 張力はフィラメント1000本あたり25~700gが 好ましい。かかる炭素繊維張力は樹脂フィルム導入前、 例えば開繊装置出側に設置した張力検出器よって測定す ることができる。

【0022】一方向に引き揃えた炭素繊維3に接する側 に熱硬化性樹脂を塗布した離型紙6、7 (以下、樹脂フ ィルムとする)で挟み込む。この際、樹脂フィルムで挟 み込んだ炭素繊維は80~100℃程度に加熱した予備 加熱用ホットプレート10等で予備加熱されることが好 ましい。予備加熱により樹脂フィルム上の熱硬化性樹脂 の流動性が向上し、含浸部での加工性が良好になる。

【0023】その後、樹脂フィルムで挟み込んだ炭素繊 維は少なくとも1対の加熱金属ニップロール11、12 でニップする。ニップすることで離型紙上の熱硬化性樹 脂が炭素繊維間の内部にしみ込み、適度に含浸が進行す ると同時に、ニップによるつぶしの効果で、プリプレグ の幅方向の厚みが均一になる。この場合、加熱金属ニッ プロールの温度は使用する熱硬化性樹脂の粘度により適 宜選択されるが、80~130℃とするのが概ね好まし い。また、加熱金属ニップロールは少なくとも1対以上 あればよいが、3対以下が好ましい。3対を越えると、 熱硬化性樹脂の含浸が過多となり、炭素繊維の側方、す なわち離型紙の端面から熱硬化性樹脂がはみ出すことに よりロールが汚れて作業性が悪化したり、また設備が大 型化し、設備費や製造コストのアップに繋がる場合があ る。ニップロール径はプリプレグの目付や繊維重量含有 率によって適宜、選択されるが、直径30~300mm が好ましい。なお、対となるニップロールの径は同等で も良いが、一方を他方と異なる径とすることも可能であ る。

【0024】さらに、樹脂フィルムで挟み込んだ炭素繊 維を少なくとも1対の加熱金属ニップロールでニップし 束を熱硬化性樹脂を塗布した雕型紙で挟み込んだ後、少 50 た後、加熱金属ロール群13に圧接することで熱硬化性

樹脂を含浸させるが、加熱金属ロールの本数は少なくと も2本以上である。これは、樹脂フィルムで挟み込んだ 炭素繊維の両面ともに少なくとも1回ずつは加熱金属ロ ールと接することで、得られるプリプレグの含浸性が向 上し、表面樹脂被覆率がプリプレグの両面ともに均一と なるため重要である。

【0025】また、加熱金属ロールの温度は、使用する 熱硬化性樹脂の粘度により適宜選択されるが、80~1 30℃とするのが概ね好ましい。

【0026】さらに樹脂フィルムで挟み込んだ炭素繊維 10 を加熱金属ロール14、15に圧接する際の接触角度は 30~210°程度が好ましく、60~180°であれ ばより好ましい。ここで、接触角度とは図4に示すよう に、炭素繊維23が樹脂フィルム22を介して加熱金属 ロール21に圧接している角度θのことである。加熱金 属ロール径はプリプレグの目付や繊維重量含有率によっ て適宜、選択されるが、直径50~300mmが好まし く、100~220mmで有ればより好ましいなお、炭 素繊維を所定の張力下で加熱金属ロールに圧接させるこ とにより、炭素繊維の加熱金属ロール中心方向に力が作 20 用し、炭素繊維をなす炭素繊維層が薄く緻密になること で、炭素繊維層内に存在でき得る熱硬化性樹脂の体積が 減り、その結果として余剰の熱硬化性樹脂をプリプレグ つの表面に適意に存在させることができる。樹脂フィルム 導入前の張力、例えば開繊装置出側での張力としては、 フィラメント1000本あたり20~500gが好まし く、フィラメント1000本あたり80~450gがよ り好ましい。かかる張力がフィラメント1000本あた り20gに満たないと炭素繊維を加熱金属ロールに圧接 する力が不十分な場合があり、フィラメント1000本 30 あたり500gを超えると工程中のロールにたわみが生 じ破損する場合がある。

【0027】本発明に使用される炭素繊維はポリアクリ ロニトリル(以下、PANという)系、ピッチ系等があ るがそれらいずれを用いてもよいし、また黒鉛繊維をも 含みうるものである。また、本発明における炭素繊維束 は、1繊維束あたりのフィラメント数(単繊維数)が特 に限定されるものではないが、1000~72000本 が好ましく、1000~48000本がより好ましく、 3000~48000本が更に好ましい。

【0028】本発明で使用される熱硬化性樹脂とはエポ キシ樹脂組成物で構成され、少なくともエポキシ樹脂と 硬化剤を含んでいることが好ましい。

【0029】かかるエポキシ樹脂としては、分子内に複 数のエポキシ基を有する化合物が用いられる。特にアミ ン類、フェノール類、炭素-炭素二重結合を有する化合 物が好ましく用いられる。例えば、ビスフェノールA型 エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビス フェノールS型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノ ールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ 50 上、炭素繊維強化プラスチック製部材の耐衝撃性向上の

樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾー ルノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキ シ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、 トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキ シレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹 脂等あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。

【0030】かかるエポキシ樹脂組成物に使用される硬 化剤としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する 化合物であれば用いることができるが、アミノ基、酸無 水物基、アジド基を有する化合物が、好ましくは使用さ れる。具体的には、ジシンジアミド、ジアミノジフェニ ルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類が 好ましく使用される。

【0031】かかるエポキシ樹脂組成物に、上記のエポ キシ樹脂、硬化剤の他、高分子化合物、有機粒子など、 他の成分を適宜その目的に応じて配合することができ る。

【0032】かかる髙分子化合物としては、熱可塑性樹 脂が好ましく用いられる。かかる熱可塑性樹脂を配合す れば、前記樹脂組成物の粘度やプリプレグの取り扱い性 の適性化、あるいは、接着性を改善する効果を増進する 作用があるので好ましい。

【0033】かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭 素ー炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結 合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、 尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾ ール結合、カルボニル結合から選ばれる少なくとも1種 の結合を有する熱可塑性樹脂が好ましく使用される。こ れら熱可塑性樹脂の中でも、ポリアクリレート、ポリア ミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネー ト、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾー ル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、 ポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラス チックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ま しく使用 される。特に好ましくは、ポリイミド、ポリエーテルイ ミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが、耐 熱性にも優れることから好適に使用される。また、ポリ ビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビ ニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキ シ樹脂も好ましく用いることができる。

【0034】かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ 樹脂組成物における全エポキシ樹脂100重量%に対し て、好ましくは1~20重量%配合するのが、エポキシ 樹脂組成物に適度な粘弾性を与え、得られる炭素繊維強 化プラスチックの機械強度を高める作用を有するのでよ

【0035】また、かかるエポキシ樹脂組成物に配合す る有機粒子としては、ゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子が 好ましく用いられる。これらの粒子は、樹脂の靭性向

効果を有するので好ましい。

【0036】さらに、かかるゴム粒子としては、架橋ゴ ム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラ フト重合したコアシェルゴム粒子が好ましく用いられ る。

【0037】市販の架橋ゴム粒子としては、カルボキシ ル変性のブタジエンーアクリロニトリル共重合体の架橋 物を含んでなるXER-91(型番、日本合成ゴム工業 (株) 製)、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシ リーズ (型番、日本触媒(株)製)、YR-500シリ ーズ(型番、東都化成(株)製)などを使用することが できる。

【0038】市販のコアシェルゴム粒子としては、ブタ ジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体から なるパラロイドEXL-2655(登録商標、呉羽化学 工業(株)製)、アクリル酸エステル・メタクリル酸エ ステル共重合体を含んでなるスタフィロイドAC-33 5.5、TR-2122(登録商標、型番、武田薬品工業 (株) 製)、アクリル酸プチル・メタクリル酸メチル共 重合体を含んでなるPARALOIDEXL-261 1、EXL-3387 (登録商標、型番、Rohm &Haas社 製)などを好ましく使用することができる。

【0039】また、熱可塑性樹脂粒子としては、ポリア ミドあるいはポリイミドの粒子が好ましく用いられる。 市販のポリアミド粒子としては、東レ(株)製、型番S P-500、ATOCHEM社製、オルガソール(登録 商標) などを好ましく使用することができる。

#### [0040]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。表面 樹脂量の測定は次に示す方法で行った。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂

ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(エピコート828、登録商標、油化シェルエポキシ(株)製)

(エピコート1001、登録商標、油化シェルエポキシ(株)製)

フェノールノボラック型エポキシ樹脂

(エピコート154、登録商標、油化シェルエポキシ(株)製)

ポリビニルホルマール (デンカホルマール#200、登録商標、電気化学工業(株)製)

3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア 10重量部

(DCMU99、型番、保土ヶ谷化学工業(株)製)

### (2) プリプレグの作製

ナイフコーターを用いて樹脂組成物を単位面積あたりの 樹脂重量が18g/m²となるように、離型紙上に塗布 し、樹脂フィルムを作製した。次に、図3に示す装置を 用い、クリール1に設置した炭素繊維ボビン2から炭素 繊維束3を単位面積あたりの繊維重量が116g/m² となるように引き出し、一方向に引き揃えた。炭素繊維 を4本のロール5からなる開繊装置4により拡幅した。 このときの開繊装置出側での炭素繊維張力はフィラメン ト1000本あたり200gであった。

#### (1) 表面樹脂被覆率の測定

1000mm幅のプリプレグシートの幅方向から均等に 10点(100mm毎)のサンプルを10mm×10m mの大きさでカットした。次にカットしたサンプルを両 面テープでプレパラートに固定し、プリプレグ表面のカ バーフィルムを剥がし、固定したサンプルを反射型光学 顕微鏡で観察するとともに白黒写真として撮影した。撮 影する範囲は2.9mm×3.8mmとし、現像された 白黒写真はもとのプリプレグに対して25倍の倍率とし 10 た。このときプリプレグ表面に出た炭素繊維は暗く、マ トリックス樹脂のみの層は明るく写真に撮影された。

【0041】次いで撮影した白黒写真をパソコンに接続 したスキャナー(EPSON製 GT-7000S)で 解像度200で取り込み(図1参照)、画像処理用ソフ ト(Adobe Systems, Inc. 製 Ado be Photoshop) にて写真画像を2値化、す なわち該ソフトで、写真画像のヒストグラムを表示さ せ、ヒストグラムのレベル100の部分を2値化の境界 とし、暗部(レベル100以下)をプリプレグ表面の全 面積に対する炭素繊維のみの部分、明部 (レベル101 20 以上)をプリプレグ表面の全面積に対するマトリックス 樹脂のみの部分として両者の面積割合から表面樹脂被覆 率(明部の面積割合)を次式により算出した。(図2参

表面樹脂被覆率(%)=(ヒストグラムにおける明部の 面積/ヒストグラム全面積)×100

(実施例1) 下記の方法で、繊維重量含有率76%、炭 素繊維目付116g/ $m^{1}$ のプリプレグAを得た。

#### (1) 樹脂組成物の作製

30 下記原料をニーダーで混合して樹脂組成物を得た。

30重量部

20重量部

50重量部

10重量部

【0042】拡幅した炭素繊維を樹脂重量が18g/m \*の前記樹脂フィルム6、7で挟み込み、90℃に加熱 した予備加熱用ホットプレート10で予備加熱した。樹 脂フィルムで挟み込んだ炭素繊維を100℃に加熱した 1対の直径100mmの加熱金属ニップロール11、1 2でニップした後、100℃に加熱した2本の直径25 0mmの加熱金属ロール14、15に、樹脂フィルムで 挟み込んだ炭素繊維の両面ともに少なくとも1回ずつは 加熱金属ロールと接するように圧接することで熱硬化性 50 樹脂を含浸させた。このときの炭素繊維の加熱金属ロー

ル14への接触角度は180°、加熱金属ロール15への接触角度は140°であった。樹脂を含浸させた炭素繊維は10℃に設定したチルドプレート16により25℃まで冷却させた後、片側の離型紙18を剥ぎ取りポリエチレンのカバーフィルム19を被せ、プリプレグ製品20として巻き取り、繊維重量含有率76%、炭素繊維目付116g/m゚のプリプレグAを得た。なお、炭素繊維は東レ(株)製 T700SC-12K(繊度0.8g/m、引張強度4.9GPa)を使用した。

【0043】上記の方法でプリプレグAの表面樹脂被覆 10 率を測定したところ、表面樹脂被覆率は70%であった。またプリプレグAをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや浮きはなく、作業性も良好であった。

(実施例2)加熱金属ロール14、15の温度を110 ℃に設定し、フィラメント1000本あたりの炭素繊維 張力を300gにし、さらに挟み込む両側の樹脂フィルムの樹脂量をそれぞれ16g/m²とし、使用する炭素 繊維の量を変更した以外は実施例1と同様の方法で、繊維重量含有率70%、炭素繊維目付75g/m²のプリプレグBを得た。上記の方法でプリプレグBの表面樹脂 20 被覆率を測定したところ、表面樹脂被覆率は60%であった。またプリプレグBをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや浮きはなく、作業性も良好であった。

- (実施例3) 加熱金属ロール14、15の温度を90℃に設定し、フィラメント1000本あたりの炭素繊維張力を400gにし、さらに挟み込む両側の樹脂フィルムの樹脂量をそれぞれ16g/m²とし、使用する炭素繊維の量を変更した以外は実施例1と同様の方法で、繊維重量含有率63%、炭素繊維目付55g/m²のプリプレグCを得た。上記の方法でプリプレグCの表面樹脂被30覆率を測定したところ、表面樹脂被覆率は65%であった。またプリプレグCをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや浮きはなく、作業性も良好であった。

(実施例 4) 加熱金属ロール 14、15の温度を 115 ℃に設定し、フィラメント 1000 本あたりの炭素繊維 張力を 250 gにし、さらに挟み込む片側の樹脂フィルムの樹脂量を 25 g / m $^{3}$ 、他方を離型紙とし、使用す

る炭素繊維の量を変更した以外は実施例1と同様の方法で、繊維重量含有率80%、炭素繊維目付100g/m<sup>2</sup>のプリプレグDを得た。上記の方法でプリプレグDの表面樹脂被覆率を測定したところ、表面樹脂被覆率は50%であった。またプリプレグDをマンドレルに巻き付けたところ、僅かな剥がれや浮きがあったものの問題はなく、作業性も良好であった。

(比較例1) 加熱金属ロール14、15の代わりに加熱していない同径の金属ロールを用いた以外は実施例1と同様の方法で、繊維重量含有率76%、炭素繊維目付116g/m²のプリプレグEを得た。上記の方法でプリプレグEの表面樹脂被覆率を測定したところ、表面樹脂被覆率は30%であった。またプリプレグEをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや浮きが発生し、作業性が不良であった。

(比較例 2) 加熱金属ニップロールをニップしなかった 以外は実施例 4 と同様の方法で、繊維重量含有率 8 0 %、炭素繊維目付  $100 \text{ g/m}^2$  のプリプレグF を得 た。上記の方法でプリプレグF の表面樹脂被覆率を測定 したところ、表面樹脂被覆率は 15% であった。またプリプレグFをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや 浮きが発生し、作業性が不良であった。

(比較例3) 加熱金属ロール14の温度を70℃に設定し、加熱金属ロール15の代わりに加熱していない同径の金属ロールを用いフィラメント1000本あたりの炭素繊維張力を150gにし、さらに挟み込む両側の樹脂フィルムの樹脂量を29g/m²とし、使用する炭素繊維の量を変更した以外は実施例1と同様の方法で、繊維重量含有率63%、炭素繊維目付100g/m²のプリプレグGを得た。上記の方法でプリプレグGの表面樹脂被覆率を測定したところ、表面樹脂被覆率は90%であった。またプリプレグGをマンドレルに巻き付けたところ、剥がれや浮きは発生しなかったものの、べとつきが過多で作業性が不良かつ修正に多くの時間を要した。

【0044】以上の結果を表1、表2に示した。 【0045】

| 【表 | 1 | ] |
|----|---|---|
|----|---|---|

|            | 実施例 1  | 实施例 2  | 実施例 3  | 实施例 4                 |
|------------|--------|--------|--------|-----------------------|
| プリプレグ      | プリプレグA | プリプレグB | プリプレグC | プリプレグロ                |
| 表面樹脂被覆率(%) | 7 0    | 6.0    | 6 5    | 5 0                   |
| 作業性        | 良舒     | 良好     | 良好     | 良好<br>備かに剥がれ<br>・浮きあり |

【表2】

[0046]



|            | 比較例 1              | 比較例 2              | 比较例3                   |
|------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| プリプレダ      | プリプレグE             | プリプレグF             | プリプレグG                 |
| 表面樹脂被覆率(%) | 3 0                | 1 5                | 9 0                    |
| 作業性        | 不良<br>剝がれ・浮き<br>あり | 不良<br>利がれ・浮き<br>あり | 不良<br>べとつき過多<br>作業時間増加 |

#### [0047]

【発明の効果】本発明によれば、表面樹脂被覆率を高めることにより、取り扱い性良好なプリプレグを提供することができる。

【0048】本発明によるプリプレグにより、成型物の軽量化が可能であり、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バドミントン、スカッシュなどのラケット、ホッケーなどのスティック、スキーポールなどに好ましく用いられる。また、航空宇宙用途では、主翼、尾翼、フロアビームなどの航空機一次構造材、フラップ、エルロン、カウル、フェアリング、内装材などの二次構造材、ロケットモーターケース、人工衛星構造材などに好ましく用いられる。さらに、一般産業用途では、自動車、船舶、鉄道車両などの移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車プレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、補修補強材料などの土木・建築材料などに好ましく用いられる。

## 【図面の簡単な説明】

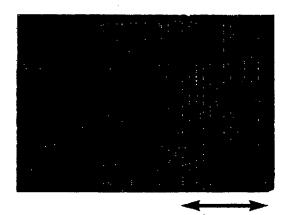
【図1】本発明においてプリプレグ表面を撮影した写真 30 をスキャナーで取り込んだものを示す画像である。

【図2】本発明において写真画像を2値化させるときに 表示させたヒストグラムを示す画像である。 【図3】本発明のプリプレグを製造するための装置の一 例の側方図である。

【図4】加熱金属ロールへの接触角度を示す図である。

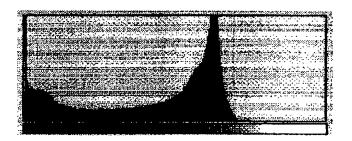
- 1 クリール
- 2 ボビン
- 3 炭素繊維
- 4 開繊装置
- 5 金属ロール
- 6、7 樹脂フィルム
- 20 8、9 ガイドロール
  - 10 予備加熱用ホットプレート
  - 11、12 加熱金属ニップロール
  - 13 加熱金属ロール群
  - 14、15 加熱金属ロール
  - 16 チルドプレート
  - 17 引き取りニップロール
  - 18 離型紙
  - 19 カバーフィルム
  - 20 プリプレグ製品
  - 21 加熱金属ロール
    - 22 樹脂フィルム
    - 23 炭素繊維

【図1】

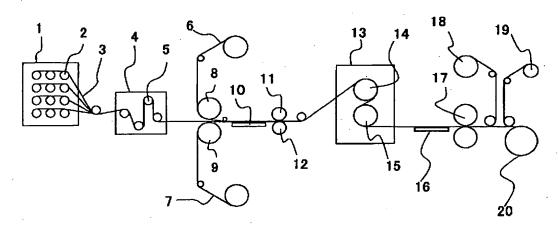


1 mm

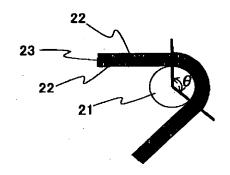
[図2]



【図3】



# 【図4】



## フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB10 AB22 AC02 AD02 AD23 AD27 AD28 AD30 AD31 AE01 AG03 AH21 AL02 AL04 AL05